

?S PN=JP 9180866

S3

1 PN=JP 9180866

?T S3/5

3/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011430493 **Image available**

WPI Acc No: 1997-408400/199738

XRAM Acc No: C97-131265

XRPX Acc No: N97-339820

Ceramic heater for electronic component, industrial machine, motor vehicle - has insulating ceramic that has sintered body which has die silicate crystal phase

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9180866	A	19970711	JP 95340123	A	19951227	199738 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95340123 A 19951227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9180866	A		6		

Abstract (Basic): JP 9180866 A

The heater (1) includes an insulating ceramics (2) and a heat emission resistor (3). The insulating ceramics has 80- 92mole% of silicon nitride, 2-5mole% of third group oxide element and 6-15mole% of impurity oxygen.

The silicon nitride sintered body contains the carbide, nitride, silicide and oxide of W, Ta and Mo by 0.2-5weight parts to the total proportion. The silicon nitride crystal phase is made into the main phase. The grain boundary of the sintered body has die silicate crystal phase.

ADVANTAGE - Obtains high oxidation resistance and high temperature strength. Expands life span of heater.

Dwg.1/1

Title Terms: CERAMIC; HEATER; ELECTRONIC; COMPONENT; INDUSTRIAL; MACHINE; MOTOR; VEHICLE; INSULATE; CERAMIC; SINTER; BODY; DIE; SILICATE; CRYSTAL; PHASE

Derwent Class: L03; X22; X25

International Patent Class (Main): H05B-003/14

File Segment: CPI; EPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-180866

(43)公開日 平成9年(1997)7月11日

(51)Int.Cl.⁸

H 0 5 B 3/14

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 3/14

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-340123

(22)出願日 平成7年(1995)12月27日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 内村 英樹

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 小野 浩司

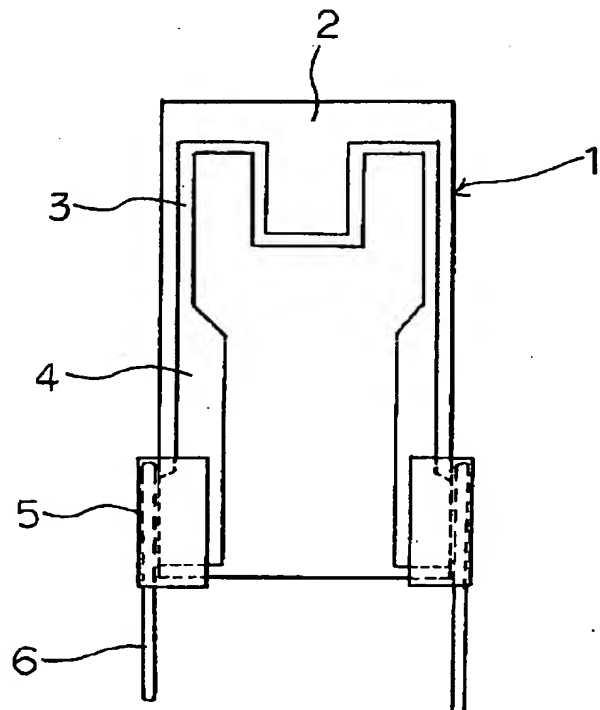
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54)【発明の名称】 セラミックヒータ

(57)【要約】

【課題】従来のセラミックヒータでは、高温強度が低く、高温下での耐酸化性が低く、耐久性の低いものであった。

【解決手段】絶縁性セラミックス2と発熱抵抗体3を具備するセラミックヒータ1において、絶縁性セラミックス2を、窒化珪素を80~92モル%と、第3a族元素(RE)を酸化物換算で2~5mol%と、不純物的酸素を酸化珪素(SiO_2)換算で6~15mol%の組成からなるとともに、 $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ で表されるモル比が2~5の範囲の組成からなる主成分100重量部に対して、W、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種以上を0.2~5重量部の割合で含有し、窒化珪素結晶相を主相とし、該主相の粒界が主としてダイシリケート($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)結晶相を含む焼結体により構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性セラミックスと、発熱抵抗体を具備するセラミックヒータにおいて、前記絶縁性セラミックスが、窒化珪素を80～92モル%と、周期律表第3a族元素(RE)を酸化物換算で2～5mol%と、不純物的酸素を酸化珪素(SiO_2)換算で6～15mol%の組成からなるとともに、前記不純物的酸素の酸化珪素(SiO_2)換算量と周期律表第3a族元素の酸化物(RE_2O_3)換算量との $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ で表されるモル比が2～5の範囲の組成からなる主成分100重量部に対して、W、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種以上を0.2～5重量部の割合で含有する窒化珪素焼結体であって、窒化珪素結晶相を主相とし、該主相の粒界が主としてダイシリケート($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)結晶相を含むことを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】前記絶縁性セラミックスが、1400℃における抗折強度が300MPa以上、1400℃に100時間保持後の酸化重量増加が0.2mg/cm²以下であることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項3】前記発熱抵抗体が、WC、Ta₂N、Mo₂Cの群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とするセラミックヒータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般家庭用、電子部品用、産業機械用および自動車用等の広範囲に利用するセラミックヒータに関するものである。

【0002】

【従来技術】窒化珪素質焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性に優れることから、急速昇温可能で耐久性が要求されるセラミックヒータの絶縁性支持体として有望視されてきた。このようなセラミックヒータは、例えば、窒化珪素粉末に、焼結助剤として希土類元素酸化物等の周期律表第3a族元素酸化物と、WやMoを添加したものを成形した未焼成の絶縁性支持体用成形体基板に、W等の微粉末を含有した発熱抵抗体用ペーストを所定のパターンに印刷した後にホットプレス等の方法で絶縁性セラミックスと発熱抵抗体とを同時に焼成して作製されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年に至り、セラミックヒータの発熱温度は高くなりつつあり、最近では1500℃もの高温で発熱させるものも要求され、さらにはこのような高温状態からの急激な冷却または、低温状態から急激な加熱立ち上げ等の熱衝撃に対して優れた耐久性も要求されている。

【0004】しかしながら、従来の窒化珪素質焼結体からなる絶縁性セラミックスでは、高温強度が低く、特にヒータは、大気等の酸素を含む雰囲気で使用されるために、窒化珪素質焼結体が酸化されてしまい、クラックが

生じ、これにより発熱抵抗体が酸化されてしまい、ヒータの耐久性が急激に低下するという問題があった。しかも、熱衝撃性についても、1000℃程度での急激な温度変化に対しては耐久性を有していても1400℃以上の高温域からの温度変化に対しては十分な耐久性を有するものではなかった。

【0005】従って、本発明の目的は、室温から高温まで優れた強度と耐酸化性を有すると同時に、1500℃もの高温加熱下でも優れた耐久性と高温域での急激な熱衝撃に対して優れた耐久性を具備したセラミックヒータを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒータの絶縁性セラミックスとして要求される特性を満足するような窒化珪素質焼結体においては、焼結体の主結晶相および窒化珪素相の粒界相を制御することが重要であるという見地に基づき検討を重ねた結果、窒化珪素結晶相を主相とし、その粒界に周期律表第3a族元素酸化物と酸化珪素からなる複合酸化物結晶相を析出させることにより、上記目的が達成されることを見出した。

【0007】即ち、本発明のセラミックヒータは、絶縁性セラミックスと、発熱抵抗体を具備するものであり、前記絶縁性セラミックスが、窒化珪素を80～92モル%と、周期律表第3a族元素(RE)を酸化物換算で2～5mol%と、不純物的酸素を酸化珪素(SiO_2)換算で6～15mol%の組成からなるとともに、前記不純物的酸素の酸化珪素(SiO_2)換算量と周期律表第3a族元素の酸化物(RE_2O_3)換算量との $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ で表されるモル比が2～5の範囲の組成からなる主成分100重量部に対して、W、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種以上を0.2～5重量部の割合で含有する窒化珪素焼結体であって、窒化珪素結晶相を主相とし、該主相の粒界が主としてダイシリケート($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)結晶相を含むことを特徴とするものであり、特に、絶縁性セラミックスとしての特性が1400℃における抗折強度が300MPa以上、1400℃に100時間保持後の酸化重量増加が0.2mg/cm²以下であることを特徴とし、さらには、発熱抵抗体を、WC、Ta₂N、Mo₂Cのうちの少なくとも1種により構成することを特徴とする。

【0008】

【作用】本発明のセラミックヒータは、発熱抵抗体を支持する絶縁性支持体を窒化珪素結晶相を主結晶相とし、その粒界相に周期律表第3a族元素酸化物と酸化珪素との複合酸化物であるダイシリケート結晶相を析出させることにより、焼結体自体の1500℃の高温での強度を高めると同時に耐酸化性を高めることができるために、酸化性雰囲気中で高温状態で長時間保持された後においても、絶縁性支持体にクラックの発生や絶縁性支持体で

の組成変動のない優れたヒータを提供できる。

【0009】しかも本発明のセラミックヒータは、ヒータとして的高温状態からの急激な温度変化に対しても優れた耐久性を具備することから、急激な温度変化に対して絶縁性セラミックスにクラック等が生じることなく、信頼性の高いヒータを提供できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックヒータの典型的な構造を図1に示した。図1によれば、セラミックヒータ1は、絶縁性セラミックス2の内部に発熱抵抗体3が埋設されており、発熱抵抗体3は、外部電源（図示せず）と接続するためのリード線取り出し部34と接続されている。リード線取り出し部4は、取付金属5と電気的に接続され、取付金具5にはリード線6が取付られている。そして、外部電源よりリード線6、取付金具5およびリード線取り出し部4を通じて電圧が印加されることにより発熱抵抗体3が発熱する。

【0011】本発明によれば、絶縁性セラミックスを窒化珪素質焼結体により構成する。この窒化珪素質焼結体は、 β -窒化珪素結晶相を主相とするものであり、その粒界に、周期律表第3a族元素酸化物と酸化珪素との複合酸化物であるダイシリケート ($RE_2Si_2O_7$) 結晶相を主として含むものである。

【0012】このような結晶組織からなる焼結体は、全体組成が、窒化珪素を80～92モル%と、周期律表第3a族元素 (RE) を酸化物換算で2～5mol%と、不純物的酸素を酸化珪素 (SiO_2) 換算で6～15mol%の割合で含有するとともに、前記不純物的酸素の酸化珪素 (SiO_2) 換算量と周期律表第3a族元素の酸化物 (RE_2O_3) 換算量との SiO_2/RE_2O_3 で表されるモル比が2～5の範囲の組成成分を主成分とするものである。

【0013】ここで、不純物的酸素とは、焼結体全体中の全酸素量から、周期律表第3a族元素に酸化物として混入する酸素分を除いた残りの酸素量であり、具体的には、窒化珪素原料中の不純物酸素または添加物としての酸化珪素に結合する酸素分である。

【0014】かかる主成分組成を上記の範囲に限定したのは、窒化珪素が80モル%より少ないか、周期律表第3a族元素の酸化物換算量が5モル%より多いと、粒界相の偏析、欠落が生じやすくなり、窒化珪素が92モル%より多いか、あるいは周期律表第3a族元素の酸化物換算量が2モル%より少ないと、緻密化が困難となるためである。

【0015】さらに不純物的酸素の酸化珪素換算量が6モル%より少ないと、緻密化が不十分となるとともにダイシリケート析出量が少なくなり、15モル%より多いと粒界相の偏析が生じやすくなる。

【0016】なお、上記 SiO_2/RE_2O_3 モル比が2より小さいと、粒界へ析出する結晶相として、YAM

相やメリライト相等が析出してしまい、耐酸化性が劣化するためであり、5より大きいと粒界の偏析が生じやすくなるためである。

【0017】望ましくは、窒化珪素を84～90モル%と、周期律表第3a族元素 (RE) を酸化物換算で2.5～4mol%と、不純物的酸素を酸化珪素 (SiO_2) 換算で8～12mol%の割合で含有するとともに、前記不純物的酸素の酸化珪素 (SiO_2) 換算量と周期律表第3a族元素の酸化物 (RE_2O_3) 換算量との SiO_2/RE_2O_3 で表されるモル比が2～4の範囲の組成が望ましい。

【0018】また、本発明によれば、上記主成分100重量部に対して、W、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種以上を0.2～5重量部の割合で含有することが重要である。これらの添加成分は、印加電圧により窒化珪素質焼結体中の元素がイオン化して移動するために組成が変動するのを抑制して、ヒータとしての耐久性を高めるためのものであり、これらの添加量が0.2重量部より少ないと上記の効果が充分でなく組成の変動が大きくなり、5重量部を越えると絶縁性支持体の抵抗が小さくなる等の抵抗の変化が大きくなるためである。望ましくは、1～3重量部である。なお、これらの中でもW、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物が色調等の点で最も良い。

【0019】なお、本発明に用いられる周期律表第3a族元素としては、Y、Er、Yb、Lu、Sm等が挙げられる。これらの元素は、室温特性は有意差はないが、高温特性が生成する粒界相の融点に依存し、生成するダイシリケートの融点が高い点において、Lu、Yb、Erが最も好ましい。

【0020】なお、本発明のセラミックヒータにおいて、上記の絶縁性セラミックスの表面あるいは内部に配設される発熱抵抗体としては、WC、Ta₂N、Mo₂Cのうちのいずれか1種からなることが望ましいが、これらの中でもWC、Mo₂Cが耐久性、抵抗の安定性の点で最も望ましい。

【0021】次に、絶縁性セラミックスとして上記のような窒化珪素質焼結体を用いたセラミックヒータを作製する方法について説明する。まず絶縁性セラミックスを作製するには、主原料として、 $\alpha-Si_3N_4$ あるいは $\beta-Si_3N_4$ の平均粒径が0.1～1.2 μm の窒化珪素粉末と、周期律表第3a族元素酸化物粉末、酸化珪素粉末、およびW、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種の粉末を用いて混合後、成形体を作製するにあたり、成形体組成において、窒化珪素が80～92モル%と、周期律表第3a族元素 (RE) が酸化物換算で2～5mol%、不純物的酸素が酸化珪素 (SiO_2) 換算で6～15mol%の組成からなり、不純物的酸素の酸化珪素 (SiO_2) 換算量と周期律表第3a族元素の酸化物 (RE_2O_3) 換算量

との $\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ で表されるモル比が2~5の範囲となるように組成制御すると同時、この主成分100重量部に対してW、Ta、Moの炭化物、窒化物、ケイ化物、酸化物のうち少なくとも1種が0.2~5重量部となる組成に混合する。

【0022】成形は、所望の成形手段、例えば、プレス成形、鑄込成形、押し出し成形、ドクターブレード法、圧延法等により任意のヒータ用支持体形状に成形することができる。

【0023】次に、得られた成形体に発熱抵抗体を形成するWC等の微粉末を含有したペーストを絶縁性セラミック成形体の表面に所定のパターンに印刷し、それを積層または巻き付けて所定のヒータ形状に成形した後に発熱抵抗体と絶縁性セラミックスとの同時に焼成する。

【0024】焼成は、例えば、ホットプレス方法、常圧焼成、窒素ガス圧力焼成、さらには、これらの焼成後のHIP焼成等で焼成してセラミックヒータを得ることができる。発熱抵抗体の安定性を考慮すれば、特にホットプレス、窒素ガス圧力焼成法が望ましく、さらには焼結体の結晶相の制御等の点では、窒素ガス圧力焼成法が最も望ましい。この時の焼成温度は、高温すぎると助剤の偏析、もしくは発熱抵抗体における抵抗の上昇を招くため、1900℃以下、特に、1700~1900℃の窒素ガス含有非酸化性雰囲気であることが望ましい。

【0025】また、他の方法として、発熱抵抗体を上記のようなペースト塗布-焼成により形成する以外に、W等の金属線を用いて、絶縁性セラミックス成形体中に埋設した後、上記の焼成を行ってセラミックヒータを得ることもできる。

【0026】

【実施例】

実施例1

窒化珪素粉末(BET比表面積 $9\text{m}^2/\text{g}$ 、 α 率99%、酸素量1.0重量%)と各種の周期律表第3a族元素酸化物粉末と酸化珪素粉末、および表1の各種添加物粉末を用いて、成形体組成が表1に示す組成になるように調合後、プレス成形した後、表1の条件下で焼成して特性評価用の絶縁性セラミックスを作製した。

【0027】一方、上記と同様な組成で調合した混合物を押出成形により厚み $300\mu\text{m}$ のシート状成形体を作製した。そして、このシート状成形体にWCを含むペーストを印刷した後、前記シート状成形体と同一組成からなる混合物を押出成形して作製されたロッド状成形体に巻き付けヒータ前駆体とした。この前駆体を窒化珪素質の匣鉢に入れて、表1の条件で焼成してセラミックヒータを作製した。

【0028】得られた特性評価用の焼結体を用いて、JIS-R1601にて指定されている形状まで研磨し試料を作製しこの試料についてJIS-R1601に基づく室温および1400℃での4点曲げ抗折強度試験を行った。さらに、1400℃、100時間の大気中に保持した後の重量増加分を測定し酸化特性について評価し、表1に示した。

【0029】また、得られたセラミックヒータを1400℃に保持した状態から熔融したハンダ(250℃)に投下浸漬して熱衝撃試験を実施した。試験の結果、試料にクラックが生じたものに×、クラックの発生がないものに○を付した。また、セラミックヒータを1500℃に加熱した状態で100時間経過後の抵抗変化を測定した。その結果は耐久性として表1に示した。なお、表中、○は抵抗変化が5%以下、△は5~15%、×は15%以上のものである。

【0030】

【表1】

試料 No.	主成分組成 (モル%)				添加物 (重量部)	SiO ₂ RE ₂ O ₃	焼成 温度 (°C)	N ₂ 圧力 (atm)	Si ₃ N ₄ 以外 の結晶相 (注2)	強度 (MPa)		酸化増量 (mg/cm ²)	耐久性	耐熱 衝撃性
	Si ₃ N ₄	種別	RE ₂ O ₃ 量	SiO ₂						室温	1400°C			
1	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 1	3	1850	50	DS	950	500	0.10	○	○
2	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 3	3	1800	50	DS	890	470	0.15	○	○
3	85	Yb ₂ O ₃	3	12	WC 2	4	1850	30	DS	890	440	0.10	○	○
4	88	La ₂ O ₃	3	9	MoSi ₂ 1	3	1850	50	DS	890	520	0.05	○	○
5	86	Yb ₂ O ₃	4	10	WC 1	2.5	1820	80	DS	820	540	0.16	○	○
6	88	Er ₂ O ₃	3	9	WSi ₂ 1	3	1850	10	DS	830	490	0.18	○	○
7	88	Y ₂ O ₃	3	9	WC 1	3	1850	60	DS	890	420	0.20	○	○
8	90	Yb ₂ O ₃	2	8	Mo ₂ C 3	4	1850	60	DS	820	430	0.11	○	○
9	88	Yb ₂ O ₃	5	12	TaN 3	2.4	1870	30	DS	810	500	0.19	○	○
10	88	La ₂ O ₃	4	8	WC 3	2	1900	80	DS	860	530	0.08	○	○
11	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 0.2	3	1850	80	DS	980	570	0.04	○	○
12	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 3	3	1820	80	DS	990	590	0.05	○	○
*13	87	Yb ₂ O ₃	5	8	WC 2	1.6	1900	80	Y	860	530	0.35	△	○
*14	93	Yb ₂ O ₃	1	6	WC 3	6	1900	30	緻密化せず	—	—	—	—	—
*15	80	Yb ₂ O ₃	10	10	WC 2	1	1900	80	M	790	470	0.50	×	○
*16	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 10	3	1900	80	DS	850	530	0.18	×	×
*17	79	Yb ₂ O ₃	7	14	WC 2	2	1900	50	DS	480	300	0.20	×	×
*18	88	Yb ₂ O ₃	3	9	—	3	1900	50	DS	890	520	0.11	×	○
*19	82	Yb ₂ O ₃	2	18	WC 1	8	1900	50	DS	580	400	0.15	×	×
*20	93	Yb ₂ O ₃	2	5	WC 2	2.5	1800	80	緻密化せず	—	—	—	—	—
*21	88	Yb ₂ O ₃	3	9	WC 6	3	1900	50	DS	820	500	0.13	×	×

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

注1) 主成分100重量部に対する添加量である。

注2) 結晶相 DS: ダイシリケート (RE₂Si₂O₇)、Y: YAM (RE₂Si₂O₇N₂)、M: メリライト (RE₂Si₂O₇N₂)

【0031】表1の結果から明らかなように、窒化珪素結晶相以外の結晶相として、YAMやメリライトが析出した試料No. 13、15では、いずれも耐酸化性が悪く、耐久性も悪いものであった。また、ダイシリケートが析出して主成分組成が本発明の範囲を逸脱する試料No. 17は、粒界相の偏析による欠陥の発生により強度が低いものであった。また、添加物の量が0.2重量部より少ない試料No. 18では発熱抵抗体付近での組成変化が著しく、5重量部より試料No. 16では、著しい抵抗変化を示した。

【0032】これらの比較例に対して、本発明の試料は、いずれも室温から1400℃まで高い強度を有し、特に1400℃で300MPa以上の強度を有するとともに、1400℃での酸化重量増加も0.3mg/cm²以下の優れた耐酸化性を示した。これによりヒータとして1400℃で長時間加熱しても何ら変化のない耐久性に優れたものであった。また、耐熱衝撃性も1000℃以上の優れたものであった。

【0033】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のセラミックヒータは、絶縁性セラミックスが優れた高温強度と耐酸化性を有することから、ヒータとして1400℃もの高温発熱下、あるいは高温状態から急激な温度変化に対しても優れた耐久性を示し、その寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックヒータの典型的な構造を説明するための概略図である。

【符号の説明】

- 1 セラミックヒータ
- 2 絶縁性セラミックス
- 3 発熱抵抗体
- 4 リード線取り出し部
- 5 取付金具
- 6 リード線

(6)

特開平9-180866

【図1】

